

Adam ŁUCKOŚ

Zakład Urządzeń Chemicznych Energetycznego Wykorzystania Odpadów,
Instytut Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej w Gliwicach

TERMICZNA DEGRADACJA ODPADÓW PRZEMYSŁU FARB I LAKIERÓW

Streszczenie. W pracy przedstawiono dane dotyczące składu oraz niektórych właściwości stałych i ciekłych odpadów powstających w zakładzie produkującym farby i lakiery. Sposób termicznej degradacji odpadów opisano na przykładzie instalacji do spalania fluidalnego wyposażonej w komorę z tzw. warstwą "prędką".

1. WSTĘP

Procesy technologiczne stosowane w fabrykach farb i lakierów, obok produktu głównego, dają szereg produktów ubocznych w postaci odpadów charakteryzujących się dużą różnorodnością i zmiennością składu chemicznego, konsystencji i własności fizykochemicznych, takich jak: lotność, temperatura zapłonu, temperatura topnienia, temperatura rozkładu, wartość opałowa, pojemność cieplna itd. W skład odpadów wchodzi obok zużytych opakowań papierowych i drewnianych odpady z tworzyw sztucznych i gumy, rozpuszczalniki i żywice, pigmenty, wypełniacze i plastyfikatory, a także znaczna ilość ługów po myciu urządzeń technologicznych. Łącznie w odpadach wyróżnić można kilkadziesiąt związków organicznych i nieorganicznych. Substancje organiczne występujące w odpadach ciekłych, jak również większość odpadów stałych, charakteryzują się wysoką wartością opałową, dzięki czemu zastosowanie procesu spalania do ich utylizacji nie następuje większych trudności. Ponadto, dzięki brakowi związków chloru /chlor występuje jedynie w odpadach folii PCW, których ilość jest nieznaczna w porównaniu z ogólną ilością odpadów/ oraz znikomej zawartości siarki w odpadach /praktycznie niewielkie ilości siarki zawiera jedynie guma i papier z opakowań surowców/ w produktach spalania nie

występują toksyczne substancje groźne dla środowiska /np.: SO_2 , HCl / jak i dla tworzyw konstrukcyjnych stosowanych przy budowie pieców do ich spalania. Występowanie natomiast dużych ilości związanego azotu w żywicach stwarza niebezpieczeństwo powstawania, szczególnie w strefach wysokich temperatur, znacznych ilości tlenków azotu. Odrębną grupę odpadów, wymagającą osobnego potraktowania z uwagi na znaczną zawartość wody, stanowią ługi powstające w trakcie mycia urządzeń technologicznych.

W niniejszej pracy przedstawiono próbę kompleksowego rozwiązania problemu degradacji odpadów powstających w trakcie produkcji farb i lakierów na przykładzie prototypowej instalacji zaprojektowanej w Instytucie Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej i przeznaczonej do realizacji w Cieszyńskiej Fabryce Farb i Lakierów [1].

2. SKŁAD I WŁASNOŚCI ODPADÓW

Odpady stałe przeznaczone do spalania zawierają w swoim składzie worki papierowe zanieczyszczone pigmentami, drewno z palet i odpady drewniane /pobudowlane/ oraz odpady z tworzyw sztucznych /głównie polietylen i polipropylen/ i gumy w postaci worków, bębnow i beczek po surowcach, zużytych węży, przekładek, folii obciążających itp.

W skład odpadów ciekłych wchodzi głównie żywice i rozpuszczalniki organiczne. W grupie żywic wyróżnić można następujące związki:

- żywice alkidowe oparte na oleju lnianym, sojowym, rycynowym, glicerynie, pentaerytrycie, trójmetylopropanie i bezwodniku kwasu ftalowego,
- żywice akrylowe i epoksydowe /kopolimery estrów akrylowych i styrenu/,
- żywice aminowe oparte na kondensacji formaldehydu z melaminą oraz formaldehydu z mocznikiem.

Rozpuszczalniki organiczne to głównie metanol i ksylen.

Średni skład pierwiastkowy oraz wartość opałową stałych i ciekłych odpadów podano w tablicy 1.

Ponadto w skład odpadów wchodzi nieznaczne ilości środków pomocniczych /sykatywy, ftalan dwubutylu, epoksydowany olej sojowy/ oraz pigmenty i wypełniacze /wypełniacz węglanowy, mikrotalk/.

Tablica 1

Średni skład pierwiastkowy i wartość opałowa odpadów

Wskaźnik	Odpady stałe			Odpady ciekłe			
	Worki papierowe	Odpady drewn.	Odpady tworzyw sztucz.	Odpady z obróbki łożów	Średnio Żywnice	Rozpuszczalniki	Średnio
Udziały gramowe składników %							
c	27,7	40,5	77,60	55,1	41,67	52,0	55,3
h	3,7	4,8	12,38	7,6	5,88	5,81	7,5
o	28,3	33,8	0,63	17,5	24,1	21,5	22,5
n	0,16	0,1	0,01	0,9	0,23	20,7	14,7
s	0,14		0,03	0,3	0,11		
cl			8,52		1,22		
w	25,0	20,0	0,25	8,0	17,85		
p	15,0	0,8	0,58	10,6	8,93		
Wartość opałowa kJ/kg	9490	14460	41237	24370	18315	21407	24323

Zużyte ługi z mycia kontenerów zawierają oprócz wody mydła sodowe, ftalany i wodorotlenki sodu i metali ciężkich wchodzących w skład pigmentów oraz niewielkie ilości gliceryny, pentaerytrytu i rozpuszczalników.

3. INSTALACJA DO SPALANIA ODPADÓW

Procesy termicznej degradacji odpadów podzielić można na trzy zasadnicze grupy, do których zalicza się:

- procesy odgazowania,
- procesy zgazowania,
- procesy spalania.

Zgazowanie i odgazowanie znajduje zastosowanie głównie w przypadku odpadów stałych; natomiast spalanie stosować można dla stałych, ciekłych i gazowych /dopalenie/ substancji odpadowych.

Procesy spalania realizowane są w różnych typach pieców.

Do najpopularniejszych zaliczyć można piece komorowe, obrotowe i fluidalne

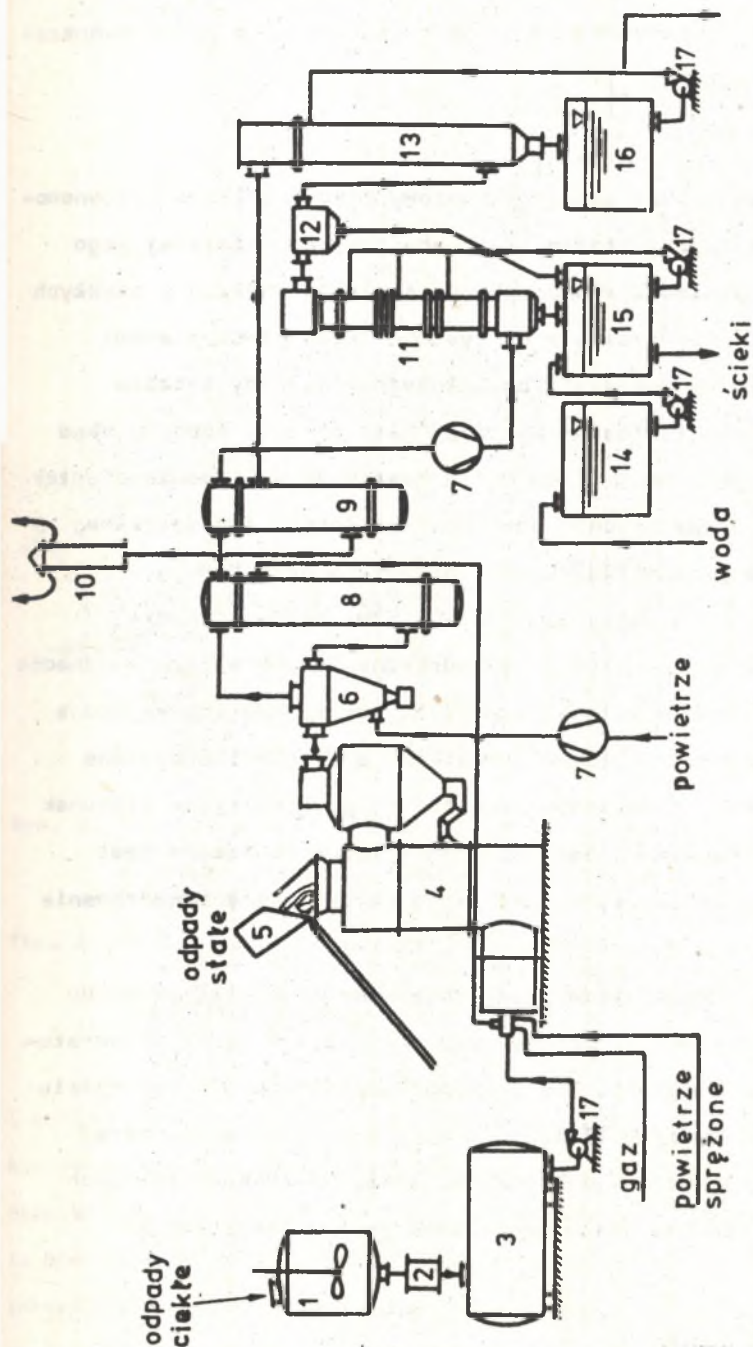
Na podstawie wstępnej analizy składu odpadów przyjęto prowadzić proces spalania w komorze fluidalnej z tzw. warstwą "prędką" /liczba fluidyzacji $N = 7/$. W skład instalacji obok węzła spalania wchodzi: węzeł magazynowania i wstępnego przygotowania odpadów, węzeł oczyszczania spalin oraz węzeł chemicznej obróbki ługów odpadowych.

Schemat instalacji przedstawiono na rys. 1.

3.1. Węzeł magazynowania i przygotowania odpadów

Odpady stałe magazynowe są na specjalnie przygotowanym składowisku uarytuowanym w pobliżu instalacji. Wielkogabarytowe odpady drewniane rozdrabniane są za pomocą piły tarczowej. Odpady tworzyw sztucznych i gumy oraz worki papierowe poddawane są procesowi mielenia. Przed załadunkiem do komory spalania obie grupy odpadów mieszają się ze sobą.

Odpady ciekłe, w postaci żywic, olejów, rozpuszczalników i odpadów farb, po wstępnym oddzieleniu zanieczyszczeń mechanicznych podawane są



Rys. 1. Schemat instalacji do spalania odpadów przemysłu farb i lakierów:
 1-mieszalnik, 2-filtr, 3-zbiornik odpadów ciekłych, 4-piec, 5-podajnik kulekowy, 6-cyklon chłodzony powietrzem, 7-wentylator, 8-wymiennik ciepła spaliny-powietrze, 9-wymiennik ciepła spaliny-spaliny, 10-komin, 11-absorber fluwalny, 12-odkrapacz, 13-skrubber, 14-zbiornik przygotowania roztworu NaOH, 15-zbiornik obiegowy roztworu ługu, 16-zbiornik obiegowy wody, 17-pompa

Fig. 1. Flow diagram of a plant for paint and varnish wastes incineration
 1-agitator, 2-filter, 3-liquid waste tank, 4-furnace, 5-bucket conveyor, 6-air-cooled cyclone, 7-fan, 8-flue gas-air heat exchanger, 9-flue gases-flue gas heat exchanger, 10-chimney, 11-turbulent bed wet scrubber, 12-demister, 13-scrubb, 14-NaOH solution preparation tank, 15-lye solution circulating tank, 16-water circulating tank, 17-pump

do mieszalnika, skąd po wymieszaniu i przefiltrowaniu kierowane są do zbiornika magazynowego wyposażonego w obieg cyrkulacyjny z pompą wymuszającą ciągły przepływ odpadów.

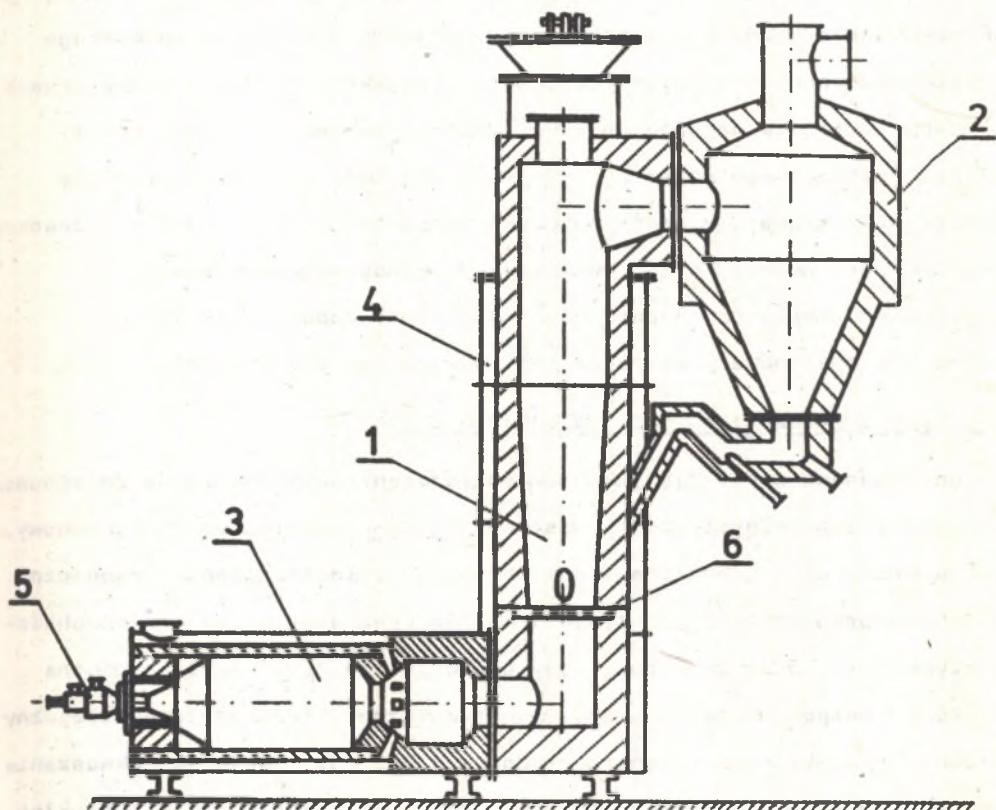
3.2. Wzwał spalania

Wzwał spalania odpadów obejmuje trójkomorowy piec z układem cyklonowo-nawrotnym. Układ pieca zaprojektowano tak, aby przy najmniejszej jego komplikacji zapewnić możliwość równoczesnego spalania stałych i ciekłych odpadów. Schemat pieca przedstawiono na rys. 2. Trzon pieca stanowi komora fluidalna z warstwą "prędką" /cyrkulacyjną/ 1. Przy liczbie fluidyzacji $N \approx 7$ warstwa fluidalna unoszona jest do góry komory, skąd przechodzi do części cyklonowej pieca 2. Tu następuje wytrącenie cząstek stałych spalonych i nie spalonych i powtórne zawrócenie ich do dolnej części komory 1, gdzie proces fluidyzacji przebiega przy $N \approx 4$. Do strefy tej z komór 3 i 4 dopływają spaliny powstałe w procesie spalania odpadów ciekłych i stałych. Cylindryczna komora spalania odpadów ciekłych 3 wyposażona jest w palnik rozpylacz, do którego doprowadzone są odpady ciekłe rozpylane sprężonym powietrzem oraz gaz i podgrzane powietrze pierwotne. Podgrzane powietrze wtórne, podwyższające stosunek nadmiaru powietrza w komorze do wartości $\lambda = 1,3$ wprowadzana jest stycznie do poboczniccy cylindra, dzięki czemu uzyskuje się zawierowanie strugi spalin.

W komorze spalania odpadów stałych 4, zbudowanej w kształcie szybu zamkniętego rusztem, spalane są odpady przy $\lambda = 1,3 - 1,5$ i temperaturze w strefie spalania ≈ 1473 K. Nie spalone cząstki stałe po przejściu przez ruszt wpadają do warstwy fluidalnej gorącego materiału, której temperaturę podtrzymują spaliny z komory 3. Spalania odpadów ciekłych z uwagi na tworzenie tlenków azotu prowadzone jest w temperaturze rzędu 1173 K.

3.3. Wzwał oczyszczania spalin

Spaliny powstające w procesie spalania odpadów po odpylaniu w cyklonie



Rys. 2. Schemat pieca z fluidalną warstwą "prędką":
 1-komora z warstwą "prędką", 2-cyklon, 3-komora spalania odpadów ciekłych, 4-komora spalania odpadów stałych, 5-palnik, 6-dystrybutor gazu

Fig. 2. Fast-fluid-bed furnace flow diagram
 1-fast-fluid bed chamber, 2-cyclone, 3-liquid wastes incineration chamber, 4-solid wastes incineration chamber, 5-burner, 6-gas stream distributor

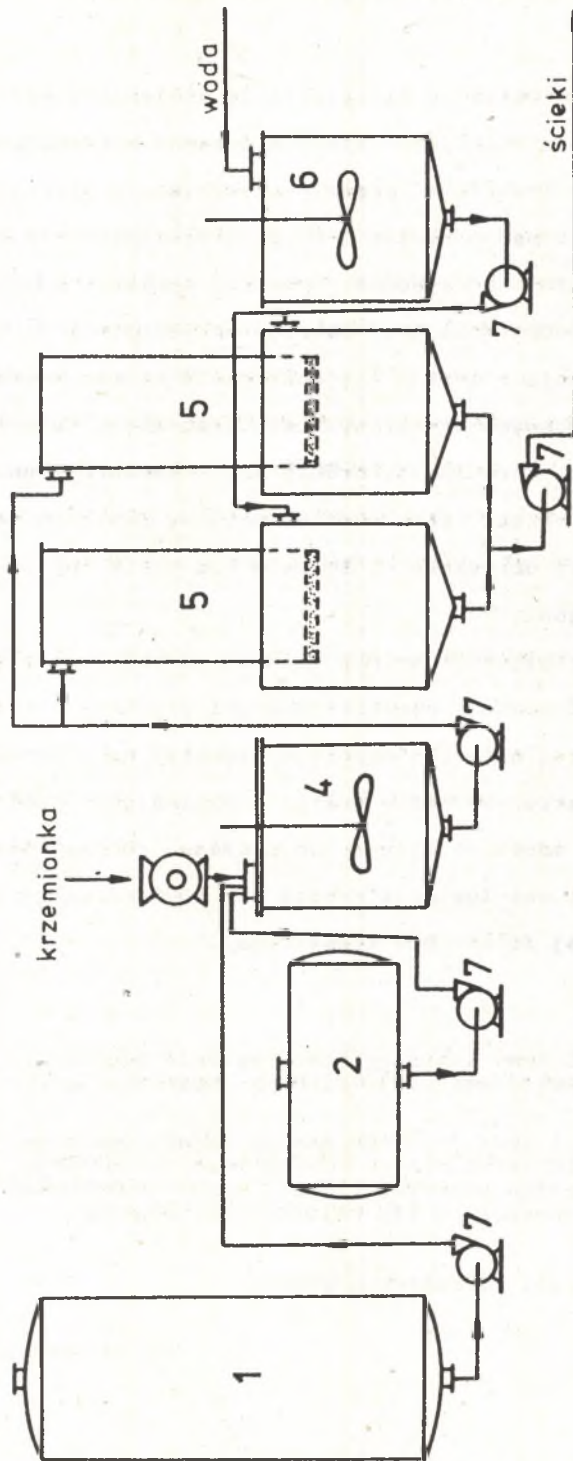
i schłodzeniu w układzie wymienników ciepła do temperatury ≈ 423 K kierowane są do dwustopniowego układu mokrego oczyszczania. Pierwszy stopień układu stanowi trójczynnikiowy absorber fluidalny, w którym za pomocą 10 % roztworu NaOH prowadzony jest proces chemisorpcji toksycznych związków /głównie tlenków azotu/ mogących powstać w węzle spalania. Po przejściu przez absorber fluidalny spaliny kierowane są do odkraplacza, a następnie do płuczki wodnej z wypełnieniem stacjonarnym

/skruber/, gdzie następuje końcowe oczyszczanie spalin. Układ mokrego oczyszczania, obok absorpcji toksycznych związków, zapewnia także prawie całkowite usunięcie najdrobniejszych zanieczyszczeń pyłowych, które pozostają w spalinach po przejściu przez odpyłacz cyklonowy. Spaliny opuszczające skruber, z uwagi na niską temperaturę / $\approx 313 \text{ K}$ / i znaczną zawartość pary wodnej, przed ewakuacją do atmosfery podgrzewane są w wymienniku ciepła do temperatury $\approx 453 \text{ K}$, co zabezpiecza komin i rurociągi spalinowe przed skutkami wykraplania się wilgoci.

3.4. Węzeł chemicznej obróbki odpadowych ługów

Ługi odpadowe zawierają jako zanieczyszczenia nieorganiczne /nieusuwalne metodami termicznymi jak i prostymi metodami chemicznymi/ ług sodowy, węglan sodowy oraz uwodnione tlenki metali. Zanieczyszczenia organiczne to głównie produkty rozpadu żywic i estrów oraz substancje powierzchniowo czynne [2]. Duża zawartość wody powoduje, że ługi są nieprzydatne do procesu bezpośredniej degradacji termicznej. Proces technologiczny obróbki ługów, którego schemat przedstawia rys. 3., obejmuje zakwaszenie i wytrącanie substancji organicznych oraz neutralizację ścieków mlekiem wapiennym. Ługi z instalacji zakładowej gromadzone są w zbiorniku 1, skąd pompą podawane są do reaktora 2, do którego dozowany jest stężony kwas siarkowy oraz krzemionka w ilości 6%, w stosunku do masy ługów. Powstała w wyniku reakcji suspensja przepompowywana jest do zbiorników separacyjnych 3, w których następuje oddzielenie krzemionki wraz z wytrąconymi substancjami organicznymi. Zakwaszony przesącz zbierający się w dolnej części zbiornika 3 neutralizowany jest mlekiem wapiennym do $\text{pH} \approx 7$.

Zneutralizowane ścieki odprowadzane są do zakładowej oczyszczalni ścieków. Krzemionka wraz z odfiltrowanym osadem substancji organicznych kierowana jest do komory spalania odpadów stałych. Krzemionka odzyskana z popiołu odbieranego z węzła spalania może być ponownie użyta w procesie obróbki ługów odpadowych.



Rys. 3. Schemat wężła chemicznej obróbki ługów odpadowych:

1-zbiornik ługów odpadowych, 2-zbiornik stężonego kwasu siarkowego, 3-dozownik krzemionki, 4-reaktor, 5-zbiornik filtracyjny, 6-zbiornik przygotowania mleka wapiennego, 7-pompa

Fig. 3. Flow diagram of waste lyes chemical processing unit
 1-waste lyes tank, 2-dipping acid tank, 3-silicon dioxide feeder, 4-reactor,
 5-filtration tank, 6-whitewash preparation tank, 7-pump

4. WNIOSKI

Przedstawione rozwiązanie instalacji do spalania odpadów pozwala na jednoczesne spalanie ciekłych i stałych odpadów poprodukcyjnych. Dzięki komorze fluidalnej z warstwą "prędką" uzyskuje się praktycznie całkowite wypalenie cząstek odpadów stałych. Warstwa fluidalna stanowi także rodzaj dopalacza dla spalin powstających w komorze spalania odpadów ciekłych. Zastosowany układ odpylenia oraz mokrego oczyszczania spalin gwarantuje, że spaliny opuszczające instalację całkowicie będą pozbawione zanieczyszczeń pyłowych i gazowych szkodliwych dla środowiska naturalnego. Ścieki powstające w wyniku chemicznej obróbki żugów zawierają obok wody tylko rozpuszczone sole metali, dzięki czemu możliwy jest ich bezpośredni zrzut do zakładowej oczyszczalni ścieków bez konieczności dokonywania dodatkowych zabiegów.

Ze względu na stosunkowo wysoką średnią wartość opałową odpadów istnieje możliwość odzysku nadwyżki energii cieplnej z instalacji. Zagospodarowanie tej nadwyżki napotyka jednakże na trudności spowodowane niestabilnym charakterem źródła energii, wynikającym z okresowych wahań wartości opałowej odpadów, ograniczonym czasem rocznej eksploatacji /projektowany czas eksploatacji wynosi ok. 5000 h/rok/ oraz względami natury ekonomicznej /dodatkowe inwestycje/.

LITERATURA

1. Projekt procesowy instalacji do spalania odpadów poprodukcyjnych. Praca naukowo-badawcza, 1986. Maszynopis dostępny w ITC Politechniki Śląskiej.
2. Wandrasz J. i in.: Przeprowadzenie badań, opracowanie koncepcji oraz projektu technicznego i wykonanie prototypowej instalacji do spalania odpadów poprodukcyjnych. Praca naukowo-badawcza, 1986. Maszynopis dostępny w ITC Politechniki Śląskiej.

Wpłynęło do Redakcji: październik 1987r.

Recenzent

Doc.dr hab.inż. L.Troniewski

THERMAL UTILIZATION OF WASTES FROM PAINT AND VARNISH MANUFACTURING WORKS

Summary

The paper presents data concerning elemental composition and calorific value of solid and liquid wastes from paint and varnish manufacturing works. Solid wastes consist mainly of wooden waste materials and plastics from raw materials packages. In the liquid wastes there are mainly resins having a great contents of chemically bounded nitrogen. A separate group of waste materials due to their specific properties are lyes after washing of technological equipment and containers.

A flow diagram of a prototype waste incineration plant provided with a three-chamber furnace having so-called fast fluid-bed is presented.

The plant consists of: incineration unit, a storage unit, waste preparation unit, a flue gases neutralization unit, and waste-lyes chemical processing unit. The presented solution ensures simultaneous incineration of solid and liquid wastes. The fast fluid-bed chamber ensures an almost total incineration of solid wastes particles and a post-combustion of flue gases from the liquid and solid wastes incineration chambers. The dedusting unit and the flue gas wet neutralization unit consist of cyclone, a turbulent bed wet scrubber, and they ensure a complete flue-gas absorber purification from gaseous and dust pollutions.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ ЛАКОВ И КРАСОК

Резюме

В работе приведены данные, касающиеся системы элементов и теплотворной способности жидких и твёрдых отходов, образующихся на фабрике лаков и красок. В состав твёрдых отходов входят отходы от дерева, бумаги и пластмасса от упаковок сырья. Главную составную часть жидких отходов составляет смола с большим содержанием связанного азота. В работе представлена схема прототипной установки для сжигания отходов с трёхкамерной печью с так называемым "быстрым" флюидальным слоем. Решения, приведённые в работе, позволяют на одновременное сжигание твёрдых и жидких отходов. Флюидальная камера с "быстрым" слоем практически обеспечивает полное сгорание молекул отходов.